

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-279698

(43)公開日 平成6年(1994)10月4日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 9 B 47/18		7306-4H		
// G 0 3 G 5/06	3 7 0	9221-2H		

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全 6 頁)

<p>(21)出願番号 特願平5-89503</p> <p>(22)出願日 平成5年(1993)3月25日</p>	<p>(71)出願人 000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂三丁目3番5号</p> <p>(72)発明者 大門 克己 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内</p> <p>(72)発明者 額田 克己 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内</p> <p>(72)発明者 坂口 泰生 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内</p> <p>(74)代理人 弁理士 渡部 剛</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
---	---

(54)【発明の名称】 ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶、その製造方法およびそれを用いた電子写真感光体

(57)【要約】

【目的】 光導電材料として安定した特性を示すヒドロキシガリウムフタロシアニンの新規な結晶およびその製造方法を提供し、さらにそれを用いた高い感度と耐久性を有する電子写真感光体を提供する。

【構成】 ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶は、X線回折スペクトルにおいて、CuK α 特性X線に対するブラッグ角度($2\theta \pm 0.2^\circ$)の 7.0° 、 13.4° 、 16.6° 、 26.0° および 26.7° に強い回折ピークを有する。この新規な結晶型は、配位子を持つガリウムフタロシアニンを、有機溶剤を含有するアルカリ水溶液を用いてアシッドベーススティングすることによって得られる。このヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶は、電子写真感光体の電荷発生材料として使用される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 X線回折スペクトルにおいて、CuK α 特性X線に対するブラッグ角度($2\theta \pm 0.2^\circ$)の 7.0° 、 13.4° 、 16.6° 、 26.0° および 26.7° に強い回折ピークを有することを特徴とするヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶。

【請求項2】 配位子を持つガリウムフタロシアニンを、有機溶剤を含有するアルカリ水溶液を用いてアシッドベーススティングすることを特徴とする請求項1記載のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の製造方法。

【請求項3】 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、感光層が、請求項1に記載のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の少なくとも1つを含有することを特徴とする電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光導電材料として有用なヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶、その製造方法およびそれを用いた電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】フタロシアニン化合物は、塗料、印刷インキ、触媒あるいは電子材料として有用な材料であり、特に近年は電子写真感光体用材料、光記録用材料および光電変換材料として広範に検討がなされている。電子写真感光体についてみると、近年、従来提案された有機光導電材料の感光波長域を、近赤外線半導体レーザーの波長($780 \sim 830 \text{ nm}$)にまで伸ばし、レーザープリンター等のデジタル記録用の感光体として使用することの要求が高まっており、この観点から、スクエアリウム化合物(特開昭49-105536号公報および同58-21416号公報)、トリフェニルアミン系トリシアゾ化合物(特開昭61-151659号公報)フタロシアニン化合物(特開昭48-34189号公報および同57-148745号公報)等が半導体レーザー用の光導電材料として提案されている。半導体レーザー用の感光体として、有機光導電材料を使用する場合は、先ず、感光波長域が長波長まで伸びていること、次に、形成される感光体の感度、耐久性がよいことなどが要求される。前記の有機光導電材料は、これらの諸条件を十分に満足するものではない。

【0003】これらの欠点を克服するために、前記の有機光導電材料について、結晶型と電子写真特性の関係が検討されており、特にフタロシアニン化合物については多くの報告がなされている。一般に、フタロシアニン化合物は、製造方法、処理方法の違いにより多数の結晶型を示すことが知られており、この結晶型の違いはフタロシアニンの光電変換特性に大きな影響を及ぼすことが知られている。フタロシアニン化合物の結晶型については、例えば、銅フタロシアニンについてみると、安定系の β 型以外に、 α 、 π 、 χ 、 ρ 、 γ 、 δ 等の結晶型が知

られている(例えば、米国特許第2770629号、同第3160635号、同第3708292号および同第3357989号明細書等)。また、特開昭50-38543号公報等には、銅フタロシアニンの結晶型の違いと電子写真感度との関係について記載されている。

【0004】アシッドベーススティング法を用いたガリウムフタロシアニンに関して、特開平1-221459号公報には、2種類の結晶型とその電子写真特性が記載されている。また、Bull. Soc. Chim. France, 23(1962)には、クロロガリウムフタロシアニンから、硫酸を用いたアシッドベーススティングによってヒドロキシガリウムフタロシアニンを得ることが記載されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来提案されているフタロシアニン化合物は、いずれも感光材料として使用した場合に、光感度と耐久性の点が未だ十分満足のいくものではなかった。したがって、フタロシアニン化合物の特徴を生かしつつ、光感度と耐久性が改善された感光材料に適する新たな結晶型を有するフタロシアニン化合物の開発が望まれている。本発明は、上記のような実情に鑑みてなされたものであって、本発明の目的は、光導電材料として安定した特性を示すヒドロキシガリウムフタロシアニンの新規な結晶およびその製造方法を提供するものである。本発明の他の目的は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの新規な結晶を光導電物質として用いた、高い感度と耐久性を有する電子写真感光体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、検討の結果、ガリウムフタロシアニン化合物からアシッドベーススティングにより、ヒドロキシガリウムフタロシアニンを得る際に、アルカリ水溶液と有機溶剤の混合液を用いると、新規な結晶が得られ、そしてそれを光導電材料として使用すると、高い感度と耐久性を有する電子写真感光体を得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明のヒドロキシガリウムフタロシアニンの新規結晶は、X線回折スペクトルにおいて、CuK α 特性X線に対するブラッグ角度($2\theta \pm 0.2^\circ$)の 7.0° 、 13.4° 、 16.6° 、 26.0° および 26.7° に強い回折ピークを有するものである。本発明の上記ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の製造方法は、配位子を持つガリウムフタロシアニンを、有機溶剤を含有するアルカリ水溶液を用いてアシッドベーススティングすることを特徴とするものである。また、本発明の電子写真感光体は、導電性支持体上に感光層を有し、その感光層が、上記のヒドロキシガリウムフタロシアニンの新規な結晶を含有することを特徴とする。

【0008】以下、本発明について詳細に説明する。本発明において、原料として用いる配位子を持つガリウムフタロシアンニンとしては、クロロガリウムフタロシアンニン、ブロモガリウムフタロシアンニン、ヨードガリウムフタロシアンニン等があげられるが、ガリウム上の配位子は、特に限定されるものではない。また、これらガリウムフタロシアンニンは公知の方法で合成することができる。例えば、D. C. R. Acad. Sci., (1956), 242, 1026、特公平3-30854号公報、特開平1-221459号公報、Inorg. Chem., (1980), 19, 3131に記載のクロロガリウムフタロシアンニンの合成方法、特開昭59-133551号公報に記載のブロモガリウムフタロシアンニンの合成方法、特開昭60-59354号公報に記載のヨードガリウムフタロシアンニンの合成法など、如何なる方法を用いてもよい。さらにガリウムトリアルコキシド等を用いて合成されたガリウムフタロシアンニン等を用いることもできる。

【0009】上記のガリウムフタロシアンニンは、アシッドベースティング法により処理するが、その場合、ガリウムフタロシアンニンをアルカリ水溶液と有機溶剤の混合液中にガリウムフタロシアンニンの酸ペースト液を加え、アシッドベースティングを行い、それにより新規な結晶型のヒドロキシガリウムフタロシアンニンが得られる。本発明において使用される有機溶剤は、メタノール等のアルコール類、エチレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコール等のグリコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等があげられる。有機溶剤の量は、水に対して1/10~10倍、好ましくは1/2~5倍の範囲で用いる。

【0010】アシッドベースティングの際の温度は、-15℃~-100℃の範囲で行うが、混合溶剤の沸点以下が好ましい。また、使用されるアルカリは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニア、各種水酸化アンモニウム塩等があげられる。上記混合液は、ガリウムフタロシアンニンの酸ペースト液に対して、1~100倍、好ましくは3~20倍の範囲で用いる。酸ペースト液に用いられる酸としては、硫酸、塩酸、臭化水素酸、トリフルオロ酢酸等があげられるが、濃硫酸が溶解度も高く、取扱い易いため好ましい。濃硫酸の場合、ガリウムフタロシアンニンに対して、5~100倍の範囲で用いられるが、15~40倍の範囲が好ましい。この酸ペースト液をアルカリ水溶液と有機溶剤の混合液中に攪拌しながら、有機溶剤の沸点以下に液温を保ちつつ滴下すると、ヒドロキシガリウムフタロシアンニンが生成する。得られたヒドロキシガリウムフタロシアンニン結晶は、水等で洗浄し精製される。それによってX線回折スペクトルにおいて、CuK α 特性

X線に対するブラッグ角度($2\theta \pm 0.2^\circ$)の 7.0° 、 13.4° 、 16.6° 、 26.0° および 26.7° に強い回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアンニン結晶が得られる。

【0011】上記アシッドベースティングの際に、アルカリと有機溶剤を共存させておくと、水だけの中にガリウムフタロシアンニンの酸ペースト液を加える方法と比べ、(1)有機溶剤に解け得る不純物が少なくなったものが得られる、(2)酸ペースト液に用いた酸が直ちに中和されるため、不純物として酸が結晶中に残って悪影響を及ぼすことがない等のメリットが考えられる。この方法は、ガリウムフタロシアンニンに限らず、他のフタロシアンニン化合物にも容易に適用することができる。

【0012】次に、上記の方法で製造したヒドロキシガリウムフタロシアンニン結晶を用いた電子写真感光体について説明する。本発明の電子写真感光体は、感光層が単層構造のものであってもあるいは電荷発生層と電荷輸送層とに機能分離された積層構造のものであってもよい。感光層が積層構造を有する場合において、電荷発生層は上記ヒドロキシガリウムフタロシアンニン結晶および結着樹脂から構成される。電子写真感光体は、電荷発生層およびその上に積層された電荷輸送層からなる感光層が導電性支持体上に被覆され、感光層と導電性支持体の間に下引き層を介在させておくのが望ましい。

【0013】本発明の電子写真感光体における電荷発生層は、結着樹脂を有機溶剤に溶解した溶液に電荷発生材料であるヒドロキシガリウムフタロシアンニン結晶を分散させて塗布液を調製し、それを導電性支持体上に塗布することによって形成される。使用する結着樹脂は、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂等の広範な樹脂が用いられる。また、結着樹脂を溶解する溶媒としては、下引層を溶解しないものから選択するのが好ましい。

【0014】前記ヒドロキシガリウムフタロシアンニン結晶と結着樹脂との配合比(重量)は、40:1~1:20の範囲が適当である。また、ヒドロキシガリウムフタロシアンニン結晶を分散させる方法としては、ボールミル分散法、アトライター分散法、サンドミル分散法等の通常の方法を採用することができる。塗布液の塗布は、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等のコーティング法を採用することができる。また、電荷発生層の膜厚は0.05~5 μ m程度が適当である。

【0015】本発明の電子写真感光体における電荷輸送層は、N、N'-ジフェニル-N、N'-ビス(m-トリル)ベンジジン、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド2,2-ジフェニルヒドラゾン、p-(2,2-ジ

フェニルビニル) - N, N-ジフェニルアニリン等の電荷輸送材料を適当な結着樹脂中に含有させて形成される。電荷輸送層は、電荷輸送材料と前記電荷発生層を形成する際に用いるものと同様の結着樹脂および有機溶媒とを用いて塗布液を調製した後、前記したコーティング法と同様の手段により塗布液を電荷発生層上に塗布して形成することができる。その際、電荷輸送材料と結着樹脂との配合比(重量)は、10:1~1:5が適当である。また、電荷輸送層の膜厚は一般的に5~50 μ m程度が適当である。

【0016】本発明の感光層が単層構造からなる場合においては、感光層は前記ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶が電荷輸送材料および結着樹脂に分散された光導電層よりなる。電荷輸送材料および結着樹脂は感光層が積層構造からなる場合と同様なものが使用され、前記と同様の方法に従って光導電層が形成される。その場合、電荷輸送材料と結着樹脂との配合比(重量)は1:20~5:1、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶と電荷輸送材料との配合比(重量)は1:10~10:1程度に設定するのが好ましい。

【0017】導電性支持体としては、電子写真感光体として使用することが可能なものならば、如何なるものも使用することができる。本発明においては、感光層の帯電時において導電性支持体から感光層への不必要な電荷の注入を阻止するために、導電性支持体と感光層の間にポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ジルコニウムキレート化合物、チタニルキレート化合物等を含有する下引き層が介在してもよい。さらに必要に応じて、感光層の表面に保護層を被覆してもよい。この保護層は、積層構造からなる感光層の帯電時の電荷輸送層の化学的変質を防止すると共に、感光層の機械的強度を改善するために設けられる。

【0018】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。なお、実施例において、「部」は重量部を意味する。

実施例1

フタロニトリル31.8部、ガリウムトリメトキシド10.1部、エチレングリコール150mlを、窒素雰囲気下、200℃にて24時間攪拌した後、生成物を濾過した。次いで、N, N-ジメチルホルムアミド、メタノールで順次洗浄し、乾燥した後、25.1部のガリウムフタロシアニンを得た。得られたガリウムフタロシアニン2部を濃硫酸50部に溶解し、2時間攪拌した後、氷冷した蒸留水75ml、濃アンモニア水75mlおよびジクロロメタン150mlの混合溶液に滴下して結晶を析出させた。析出した結晶を蒸留水で十分に洗浄し、乾燥して、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶1.8部を得た。この結晶の粉末X線回折スペクトルを図1に

示す。この結晶は、CuK α 特性X線に対するブラッグ角度($2\theta \pm 0.2^\circ$)の7.0°、13.4°、16.6°、26.0°および26.7°に強い回折ピークを有していた。

【0019】実施例2

α -クロロナフタレン100mlに、3塩化ガリウム10部、オルトフタロニトリル29.1部を加え、窒素気流下200℃にて24時間反応させた後、生成したクロロガリウムフタロシアニン結晶を濾別した。このウェットケーキをジメチルホルムアミド100mlに分散させ、150℃で30分間加熱攪拌し、濾別後、メタノールで十分洗浄し、乾燥して28.9部のクロロガリウムフタロシアニン結晶を得た。得られたクロロガリウムフタロシアニン2部を濃硫酸50部に溶解し、2時間攪拌した後、氷冷した蒸留水75ml、濃アンモニア水75mlおよびアセトン450mlの混合溶液に滴下して結晶を析出させた。析出した結晶を蒸留水で十分に洗浄し、乾燥して、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶1.8部を得た。この結晶の粉末X線回折スペクトルは図1と同様であった。

【0020】実施例3

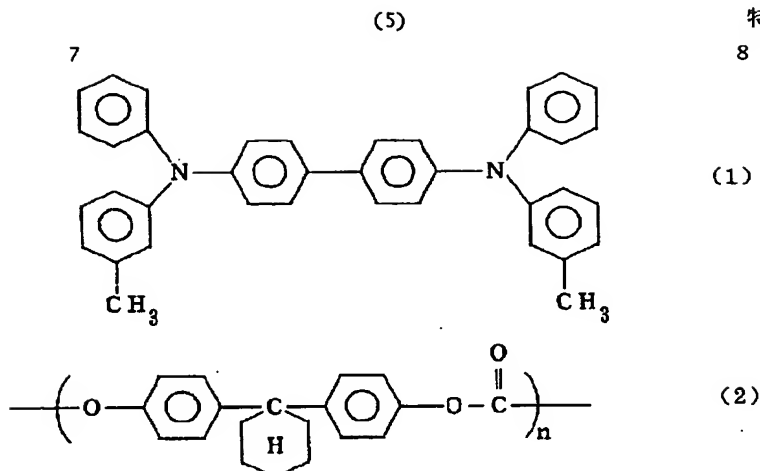
実施例1のジクロロメタン150mlをアセトン450mlに代えた以外は、実施例1と同様に処理し、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶1.8部を得た。この結晶の粉末X線回折スペクトルは図1と同様であった。

【0021】実施例4~6

アルミニウム基板上に、ジルコニウム化合物(商品名:オルガチックスZC540、マツモト製薬社製)10部およびシラン化合物(商品名:A1110、日本ユニカー社製)1部とi-プロパノール40部およびブタノール20部からなる溶液を浸漬コーティング法で塗布し、150℃において10分間加熱乾燥して膜厚0.2 μ mの下引層を形成した。次いで、実施例1~3で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶1部を、ポリビニルブチラル樹脂(商品名:エスレックBM-S、積水化学社製)1部および酢酸n-ブチル100部と混合し、ガラスビーズと共にペイントシェーカーで1時間処理して分散させた。得られた塗布液を、上記下引層上に浸漬塗布法によって塗布し、100℃において10分間加熱乾燥して膜厚約0.2 μ mの電荷発生層を形成した。

【0022】次に、下記構造式(1)で示される電荷輸送材料2部と、下記構造式(2)で示される繰り返し単位からなるポリカーボネート樹脂3部を、モノクロロベンゼン20部に溶解し、得られた塗布液を電荷発生層が形成されたアルミニウム基板上に浸漬塗布法により塗布し、120℃で1時間加熱乾燥して膜厚20 μ mの電荷輸送層を形成した。

【化1】



【0023】このようにして得られた電子写真感光体の電子写真特性を下記のようにして測定した。フラットプレートスキャナーを用いて、常温常湿（20℃、40％RH）の環境下に $-2.5\mu\text{A}$ のコロナ放電により感光体を初期表面電位 V_0 （V）に帯電させ、1秒間放置して V_{off} （V）を測定し、暗減衰率DDR（％）（DDR = $100(V_0 - V_{\text{off}})/V_0$ ）を算出した。その*20

*後、タングステンランプの光を、モノクロメーターを用いて780nmの単色光に分光し、感光体表面上で $0.25\mu\text{W}/\text{cm}^2$ になるように調整し、照射して、その表面電位が初期電位の1/2になる露光量 $E_{1/2}$ （ erg/cm^2 ）を測定した。測定結果を表1に示す。

【0024】

【表1】

	用いたヒドロキシガリウム フタロシアニン	V_0 (V)	$E_{1/2}$ (erg/cm^2)
実施例4	実施例1	-559	4.0
実施例5	実施例2	-580	4.0
実施例6	実施例3	-560	4.0

【0025】

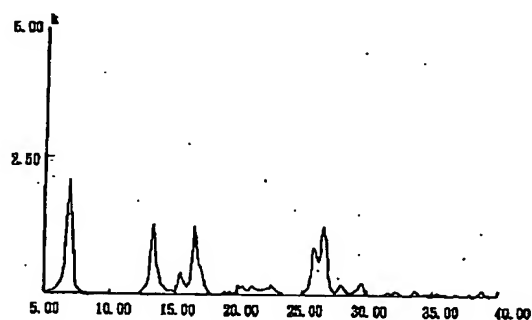
【発明の効果】本発明のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶は新規な結晶型を有するものであり、光導電性物質として使用され、高い光感度を有する電子写真感光体を作製することができる。また、得られた電子写真感光体は、高い光感度を有し、安定性の優れたものであ※

※て、半導体レーザーを利用するプリンター等において優れた画質特性が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折スペクトル図を示す。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 五十嵐 良作
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内